



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C07C 15/08, 7/13</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 98/28246</b>  <b>(43) Date de publication internationale: 2 juillet 1998 (02.07.98)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR97/02309 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 16 décembre 1997 (16.12.97) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 96/15930 20 décembre 1996 (20.12.96) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois Préau, F-92500 Rueil Malmaison (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> HOTIER, Gérard [FR/FR]; 39, avenue Berthelot, F-92500 Rueil Malmaison (FR). METHIVIER, Alain [FR/FR]; 25, boulevard Coteaux, F-92500 Rueil Malmaison (FR). PUCCI, Anniek [FR/FR]; 1, allée des Demoiselles, F-78290 Croissy sur Seine (FR). <b>(74) Mandataire:</b> ANDREEFF, François; Institut Français du Pétrole, 4, avenue de Bois Préau, F-92500 Rueil Malmaison (FR).	<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
<b>(54) Title: METHOD FOR SEPARATING PARAXYLENE COMPRISING ADSORPTION WITH WATER INJECTION AND CRYSTALLISATION</b>		
<b>(54) Titre: PROCEDE DE SEPARATION DE PARAXYLENE COMPRENANT UNE ADSORPTION AVEC INJECTION D'EAU ET UNE CRISTALLISATION</b>		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>The invention concerns a method for separating paraxylene on a simulated fluid bed from a C8 feedstock comprising a step of adsorption on a zeolite and of desorption by a desorption agent delivering an extract and a raffinate and a step of crystallisation of the extract. A water supply is introduced in the feedstock, in the desorption agent and/or in a flux recycling current in the column, such that the weighted mean of water contents measured in the extract and in the raffinate ranges between 1 and 200 ppm. The S/F ratio of the flow rate of the desorption agent over that of the feedstock during the step of adsorption and desorption ranges between 0.6 and 2.5.</p>		
<b>(57) Abrégé</b>		
<p>On décrit un procédé de séparation de paraxylène en lit mobile simulé à partir d'une charge en C8 comprenant une étape d'adsorption sur une zéolithe et de désorption par un désorbant délivrant un extrait et un raffinat et une étape de cristallisation de l'extrait. On introduit un débit d'eau dans la charge, dans le désorbant et/ou dans un courant de recyclage d'un flux dans la colonne, tel que la moyenne pondérée des teneurs en eau mesurée dans l'extrait et dans le raffinat soit comprise entre 1 et 200 ppm. Le rapport S/F du débit de désorbant sur celui de la charge lors de l'étape d'adsorption et de désorption est compris entre 0,6 et 2,5.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkéménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bразил	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Беларус	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**PROCÉDÉ DE SÉPARATION DE PARAXYLÈNE COMPRENANT UNE ADSORPTION AVEC INJECTION D'EAU ET UNE CRISTALLISATION**

5 L'invention concerne un procédé de séparation de paraxylène à productibilité améliorée et à coût opératoire diminué, à partir d'un mélange d'isomères en C8 aromatiques en contenant.

Elle s'applique à la préparation de paraxylène de très haute pureté en vue de la synthèse d'acide téréphtalique, un intermédiaire dans l'industrie des nylons.

10 L'arrière plan technologique est décrit dans la demande FR-A-2 089 639.

On a décrit dans le brevet US 5401476 incorporé comme référence la combinaison de la séparation par adsorption en contre-courant simulé et de la cristallisation pour réaliser de manière plus économique qu'en une seule étape la production de paraxylène haute pureté. Les principes de base de cette combinaison sont les suivants :

- 20 - Dans l'étape de séparation en lit mobile simulé, on emploie des réglages différents de ceux de la production directe de paraxylène haute pureté. Le débit de charge est tel que les débits en zone 2 et zone 3 (avec débit de charge = débit zone 2 - débit zone 3) ne permettent plus la production simultanée d'un extrait contenant du paraxylène pur et d'un raffinat exempt de paraxylène. On augmente le débit de charge (donc la productivité ) en baissant le débit en zone 2. Il devient donc impossible d'obtenir du paraxylène pur (+ de 98 %). De plus, le débit de solvant est également diminué par rapport à un réglage « haute pureté » notamment en augmentant le débit en zone 4 au-delà du débit d'arrêt. L'augmentation de productivité et la baisse des coûts opératoires liés à l'emploi de moins de solvant se font au détriment de la pureté.
- 30 - Dans l'étape de cristallisation, on traite un mélange contenant de 75 % à 98 % de paraxylène et plus avantageusement de 85 à 95 % de paraxylène de manière à réutiliser les cristalliseurs préexistants des unités basées sur des schémas de cristallisation en deux étapes principales. On opère de préférence avec une température de cristallisation de - 15 °C à + 15 °C de manière à ne plus consommer de frigories à bas niveau thermique. Dans

- les cas les plus favorables, une synergie supplémentaire est trouvée en n'employant qu'un différents de ceux de la production directe de paraxylène haute pureté seul et même solvant comme désorbant dans l'étape d'adsorption et comme solvant de rinçage des cristaux dans l'étape de cristallisation. Cependant, lorsqu'on réalise l'étape d'adsorption de la charge sur l'adsorbant avec un rapport désorbant sur charge élevé, par exemple supérieur à 1,3, on atteint des performances en pureté du produit recherché très élevées, en général supérieures à 95 %. Plus la pureté du produit est élevée, plus elle peut fluctuer. On imagine donc aisément que dans la mesure où l'étape de purification par cristallisation, qui permet d'accéder à une pureté supérieure à 99 %, est calculée pour une charge de pureté déterminée et non soumise à des fluctuations, la marche du cristalliseur soit perturbée.
- 15 Le brevet US 3.734.974 décrit l'utilisation pour la séparation de paraxylène en lit mobile simulé (présumé de haute pureté en l'absence d'aucune mention sur du paraxylène basse pureté) de zéolithes X ou Y échangées avec des cations du groupe IA et/ou du groupe IIA (ou encore une association des 2) avec une teneur en eau contrôlée sur la zéolithe (de 1 à 5 %). Les désorbants utilisés sont par exemple le toluène, ou le paradiéthylbenzène ou les diéthylbenzènes en mélange ou un mélange de ces constituants avec une coupe paraffinique. L'avantage de l'ajout d'eau, en particulier sur les zéolithes K BaX et BaX est une très nette augmentation des sélectivités paraxylène-éthylbenzène et paraxylène-metaxylène.
- 25 Le brevet US 4.778.946 décrit, pour la séparation éthylbenzène-metaxylène dans des charges exemptes de paraxylène, l'emploi de la zéolithe KY contenant jusqu'à 10 % d'eau et jusqu'à 4 % soit de méthanol soit d'ammoniac de manière non seulement à maximiser la sélectivité éthylbenzène-metaxylène mais encore à obtenir une sélectivité désorbant-éthylbenzène la plus proche possible de 1. Le ratio désorbant/charge utilisé est de 2/1. Ce document précise qu'un désorbant trop fortement adsorbé ne permet pas une bonne séparation et qu'un désorbant trop faiblement adsorbé entraîne une demande excessive en désorbant. Il recommande que la sélectivité éthylbenzène-

métaxylène soit au moins égale à 3,0 et que la sélectivité éthylbenzène-désorbant soit comprise entre 1 et 2.

Le brevet US 5.401.476 ne suggère pas de travailler en présence d'eau, les  
5 hydrocarbures étant anhydres.

Le brevet US 3.734.974 ne suggère pas l'intérêt qu'il pourrait y avoir à injecter de l'eau dans un système où l'on ne cherche pas à obtenir du paraxylène de haute pureté et ne reconnaît pas le rôle que pourrait avoir l'eau sur la  
10 sélectivité paraxylène-désorbant.

Le brevet US 4.778.946 enseigne que l'eau peut modifier la sélectivité éthylbenzène-désorbant dans le cas de charges exemptes de paraxylène uniquement. Ni le brevet US 3.734.974, ni le brevet US 4.778.946 ne suggèrent  
15 de moyen simple et pratique non pas de contrôler la teneur en eau dans la zéolithe mais plutôt de rechercher à contrôler la teneur en eau dans les hydrocarbures en contact avec la zéolithe.

Les objets de l'invention sont de remédier aux inconvénients de l'art antérieur.  
20 De manière plus précise, le premier objet de l'invention est de réaliser un procédé de séparation de paraxylène haute pureté par combinaison d'une étape d'adsorption en lit mobile simulé et d'une étape de cristallisation, où l'étape d'adsorption en lit mobile simulé comporte la particularité de travailler à taux de solvant sur charge réduit grâce à une injection d'eau continue réalisée  
25 dans les courants qui alimentent la ou les colonnes d'adsorption.

Le second objet de l'invention est de changer de manière favorable la sélectivité paraxylène-désorbant de manière à obtenir une valeur optimale permettant de réduire la demande en désorbant. Ce qui est surprenant pour  
30 l'homme de l'art, c'est que l'injection d'eau ne produit pas une augmentation de pureté à rendement et productivité constants ni une augmentation de rendement à pureté et productivités fixées, ni une augmentation de productivité à rendement et pureté constants, mais une baisse de la demande en désorbant à pureté et productivité constantes.

Un troisième objet de l'invention est d'optimiser la teneur en eau dans les effluents hydrocarbonés en fonction de la nature de la zéolithe adsorbante et des cations de compensation et en fonction de la température.

- 5 On a observé qu'en introduisant une quantité appropriée d'eau dans les colonnes d'adsorption par l'intermédiaire des flux qui y entrent, en combinaison avec une quantité de désorbant limitée par rapport à la quantité de charge, on obtenait de très bons résultats.
- 10 Plus précisément, l'invention concerne un procédé de séparation de paraxylène à partir d'une charge comprenant un mélange d'isomères en C8 aromatiques en contenant, comprenant une étape d'adsorption et de désorption des isomères du mélange sur au moins une colonne contenant une zéolithe, l'étape d'adsorption et de désorption délivrant dans des conditions adéquates au
- 15 moyen d'un désorbant, une fraction riche en paraxylène et une fraction pauvre en paraxylène, le procédé comprenant en outre au moins une étape de cristallisation de la fraction riche en paraxylène qui délivre du paraxylène pur, le procédé étant caractérisé en ce qu'on introduit un débit d'eau dans la charge et/ou dans le désorbant et/ou dans un courant de recyclage d'un flux dans la
- 20 colonne, tel que la moyenne pondérée des teneurs en eau mesurée dans la fraction riche en paraxylène et dans la fraction pauvre en paraxylène soit comprise entre 1 et 250 ppm et avantageusement comprise entre 3 et 120 ppm (parties par million) et en ce que le rapport S/F du débit de désorbant sur celui de la charge lors de l'étape d'adsorption et de désorption est compris entre 0,6
- 25 et 2,5, avantageusement entre 0,8 et 1,5 et de façon préférée compris entre 1 et 1,35.

- On a constaté des résultats optimum, résultant de la combinaison ci-dessus en fonction de la nature de la zéolithe, de ses cations de compensation et de la
- 30 température opératoire.

C'est ainsi que selon un premier mode de mise en œuvre du procédé, on peut réaliser l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 140 à 160°C sur une zéolithe Y échangée par du baryum et du potassium, la dite

moyenne pondérée des teneurs en eau étant comprise entre 3 et 6 ppm et le rapport S/F étant compris entre 1,15 et 1,35.

5 Selon un deuxième mode de mise en oeuvre, on peut réaliser l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 165 à 185 °C sur une zéolithe Y échangée par du baryum et du potassium, ladite moyenne pondérée des teneurs en eau étant comprise entre 6 et 12 ppm et le rapport S/F étant compris entre 1,10 et 1,35.

10 Selon un troisième mode de mise en oeuvre, on peut réaliser l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 140 à 160 °C, sur une zéolithe X échangée au baryum, ladite moyenne pondérée des teneurs en eau étant comprise entre 45 et 70 ppm et le rapport S/F étant compris entre 1 et 1,25.

15 Selon un quatrième mode de mise en oeuvre, on peut réaliser l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 165 à 185 °C sur une zéolithe X échangée au baryum, ladite moyenne pondérée des teneurs en eau étant comprise entre 60 et 130 ppm, de manière préférée entre 90 et 110 ppm et le rapport S/F étant compris entre 0,95 et 1,2.

20 Selon un cinquième mode de mise en oeuvre, on peut réaliser l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 140 à 160 °C sur une zéolithe Y ou X échangée au potassium, ladite moyenne pondérée des teneurs en eau étant comprise entre 5 et 10 ppm et le rapport S/F étant compris entre 1,2 et 1,4.

25 Selon un sixième mode de mise en oeuvre, on peut réaliser l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 165 à 185 °C sur une zéolithe X échangée au potassium, ladite moyenne pondérée des teneurs en eau étant comprise entre 10 et 20 ppm et le rapport S/F étant compris entre 1,2 et 1,4.

30 Selon un septième mode de mise en oeuvre, on peut réaliser l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 110 à 130°C sur une

zéolithe X échangée au baryum, ladite moyenne pondérée des teneurs en eau étant comprise entre 20 et 30 ppm et le rapport S/F étant compris entre 1,2 et 1,4.

- 5 Il est bien admis que la fraction riche en paraxylène et la fraction pauvre en paraxylène peuvent être distillées pour les débarrasser du désorbant. La fraction pauvre en solvant débarrassée du désorbant contenant éventuellement de l'eau en quantité minimale peut être isomérisée selon des procédés d'isomérisation bien connus et l'isomérat enrichi en paraxylène, éventuellement débarrassé des
- 10 composés légers peut être recyclé, au moins en partie, vers la zone d'adsorption et de désorption.

- Selon une caractéristique du procédé, la fraction riche en paraxylène peut être cristallisée, le plus souvent à haute température, par exemple supérieure à -30°C
- 15 selon les brevets US 5.401.476 et WO.96-20.908 incorporés comme références, décrivant des étapes de cristallisation à un ou plusieurs niveaux de température.

- Le solvant généralement utilisé est le toluène ou le paradiéthylbenzène par
- 20 exemple. Il peut être recyclé au moins en partie vers l'étape d'adsorption et de désorption, sensiblement anhydre.

- Selon une autre caractéristique, il peut être avantageux d'introduire du méthanol dans une proportion généralement inférieure à 500 ppm, dans la
- 25 fraction riche en paraxylène débarrassée du désorbant mais contenant une quantité minimale d'eau, qui est destinée à être cristallisée. L'étape de cristallisation délivre alors une liqueur mère contenant de l'eau et du méthanol que l'on retire par exemple par adsorption, et l'on recycle au moins en partie ladite liqueur mère ainsi débarrassée de l'eau et du méthanol à l'étape
- 30 d'adsorption et de désorption.

Les teneurs en eau dans les phases hydrocarbonées sont naturellement reliées aux teneurs en eau sur le zéolithe par un isotherme d'adsorption qui ne dépend sensiblement pas de la nature de l'hydrocarbure adsorbé. Comme le signale



l'art antérieur, il faut distinguer entre l'eau adsorbée sur la zéolithe que l'on mesure par une perte au feu à 400 °C et que l'art antérieur mesure par une perte au feu à 500 °C (dénommée « Relative Volatile Free Basis ») et entre l'eau beaucoup plus fortement retenue qui est mesurée par une perte au feu à 900 °C ou 1 000 °C « Loss on ignition ». Lors de la mesure à 900 °C ou 1 000 °C, la structure de la zéolithe est détruite et l'on peut considérer que la différence d'eau désorbée entre 400 °C et 1 000 °C représente de l'eau de constitution. La différence entre ces deux termes est de l'ordre de 1,5 à 2 % poids sur les faujasites.

On réalise la mesure de l'isotherme d'adsorption d'eau de la façon suivante : on laisse s'hydrater à l'atmosphère ambiante un lot de solide à tester. On remplit plusieurs colonnes d'un mètre de longueur et d'un centimètre de diamètre (78,5 cm<sup>3</sup>) de cette zéolithe et l'on dispose ces colonnes dans un four à 250 °C sous flux d'azote très sec (moins de 10 ppm d'eau). On laisse se déshydrater chacune de ces colonnes pendant des temps différents de manière à obtenir diverses teneur en eau (que l'on mesure par pesée).

Chaque colonne est ensuite disposée dans une boucle fermée comprenant une réserve d'hydrocarbure sec (de volume minimum), une pompe volumétrique à piston, pour chromatographie liquide et la colonne. La réserve d'hydrocarbure est équipée d'une prise d'échantillon de manière à mesurer la teneur en eau de l'hydrocarbure une fois l'équilibre atteint. La quantité totale d'hydrocarbure est de 100 cm<sup>3</sup>. De cette manière, la quantité d'eau contenue dans l'hydrocarbure est négligeable en regard de celle restant retenue sur la zéolithe.

On obtient, ainsi, les isothermes d'adsorption présentées en figures 1 et 2 relatives respectivement aux zéolithes KBaY et BaX mesurées par la perte au feu à 400 °C représentant la quantité d'eau (%) adsorbée par les zéolithes en fonction de la concentration (ppm) en eau dans la phase hydrocarbonée à différentes températures.

L'influence de la teneur en eau sur la séparation par adsorption est étudiée complètement indépendamment de la mesure de l'isotherme. De cette manière,

on évite d'avoir à tenir des bilans cumulatifs des entrées et des sorties d'eau dans l'unité de séparation sur lesquels les erreurs cumulées sont souvent très importantes.

- 5 L'unité de séparation est remplie de zéolithe préalablement activée en four tournant au moment de la phase finale de fabrication. Suivant les lots de fabrication, la perte au feu à 400°C de la zéolithe avant chargement est comprise entre 2 % et 5 %. Au cours du chargement, l'adsorbant se réhydrate en partie à un degré indéterminé (toujours inférieur à 7 %).

10

Lorsque l'on veut travailler en conditions anhydres, on fait passer sur la zéolithe du désorbant sec jusqu'à ce que l'on ne mesure plus que des teneurs en eau inférieures à 1 ppm sur les effluents de l'unité. Cette opération requiert un temps important (2 à 3 semaines).

15

Au contraire, lorsque l'on veut travailler à teneur en eau connue, on procède en injectant deux débits contrôlés de désorbant, l'un de produit anhydre, l'autre de produit saturé en eau et un débit contrôlé de charge anhydre (on peut également effectuer l'inverse). Par exemple, si l'on souhaite contrôler une teneur moyenne en eau de 50 ppm sur les flux entrants dans l'unité avec des débits respectifs de 5 cm<sup>3</sup>/min. de charge et 7 cm<sup>3</sup>/min. de désorbant, on injecte 5 cm<sup>3</sup>/min. de charge anhydre, 5,6 cm<sup>3</sup>/min. de solvant anhydre et 1,4 cm<sup>3</sup>/min. de solvant saturé en eau à température ambiante (430 ppm dans le cas du toluène).

25

On maintient ces conditions jusqu'à ce que la moyenne pondérée des teneurs en eau sur les sorties soit substantiellement 50 ppm ; par exemple, si l'on obtient des teneurs en eau respectives de 43 ppm sur un débit d'extrait de 5,3 cm<sup>3</sup> min. et de 54 ppm sur un débit de raffinat de 6,65 cm<sup>3</sup>, la moyenne pondérée sur les sorties est de 49 ppm ce qui est considéré comme acceptable compte tenu de la précision des mesures de teneur en eau.

30

Pour mesurer les teneurs en eau sur les flux entrants et sortants, on utilise la méthode de KARL FISCHER pour des teneurs supérieures à 15 ppm. Lorsque

ces teneurs sont inférieures à 15 ppm, on se fie aux mesures en ligne délivrées par les sondes d'analyse en ligne (appareil PANAMETRIC, séries 1). Un étalonnage est réalisé entre 15 ppm et 200 ppm, l'extrapolation de cette courbe d'étalonnage pour des teneurs comprises entre 1 et 15 ppm est considérée comme valide.

Les exemples suivants décrivent de manière comparative l'utilisation du système zéolithe KBaY-toluène avec et sans eau, du système zéolithe KBaY-PDEB avec ou sans eau, du système BaX-toluène avec et sans eau et du système BaX-PDEB avec et sans eau. Les figures annexées sont les suivantes :

- les figures 1 et 2 représentent la quantité d'eau adsorbée par diverses zéolithes en fonction de la concentration (ppm) en eau dans la phase hydrocarbonnée, à différentes températures ;
- les figures 3, 4 et 5 montrent le taux de solvant à performances constantes en fonction de la moyenne pondérée des quantités d'eau (ppm) contenues dans les sorties (extrait et raffinat), à différentes températures ;
- les figures 6, 7 et 8 montrent un indice de performance en fonction de la moyenne pondérée des teneurs en eau dans les sorties, exprimée en ppm ; et
- la figure 9 représente un indice de performance relatif à divers désorbants en fonction du rapport désorbant sur charge (S/F).

#### Exemple n°1

- On a réalisé une unité pilote de chromatographie liquide continue à partir de 24 colonnes en série de 1 m de longueur et de 1 cm de diamètre, la circulation entre la 24ème et la première colonne se faisant au moyen d'une pompe de recyclage. À chaque liaison intercolonne, on peut injecter soit une charge à séparer soit du solvant. On peut également soutirer soit un raffinat soit un extrait. Cette unité est décrite dans un ouvrage intitulé « Préparative and production scale chromatography processes with applications », édité par G. Barker, G. Ganestsos, chapitre « From batch elution to simulated counter current chromatography » par B. Balannec et G. Hotier, (Publication de Marcel Dekker Inc., New-York 1992). L'adsorbant est constitué de zéolithe Y échangée

par du potassium et par du baryum, le taux d'échange exprimé en normalité est d'environ 50 % pour chacun des deux cations. La zéolithe est mise en oeuvre sous forme de billes de 0,315 à 0,5 mm de diamètre. L'ensemble des colonnes et du vannage de distribution est placé dans une étuve à 150 °C.

5

Suivant le principe de la chromatographie à contre-courant simulé, on avance de trois colonnes toutes les six minutes à co-courant de la circulation de liquide, l'injection de solvant, le prélèvement d'extrait, l'injection de la charge et le prélèvement de raffinat.

10

Selon l'invention, le nombre de lits à considérer est donc de huit. Six colonnes (donc deux lits) sont comprises entre l'injection de solvant et le prélèvement d'extrait, neuf colonnes (trois lits) sont comprises entre le prélèvement d'extrait et l'injection de charge, trois colonnes (un lit) sont comprises entre l'injection de charge et le prélèvement de raffinat et les six dernières colonnes (deux lits) se situent entre le prélèvement de raffinat et l'injection de solvant. Les performances de l'unité en lit mobile simulé sont observées en fonction de la moyenne pondérée des teneurs en eau de l'extrait et du raffinat, l'eau ayant été introduite de manière continue dans les colonnes par l'intermédiaire de désorbant anhydre et de désorbant saturé comme décrit ci-dessus. Pour le premier point de la courbe de la figure 3, on rappelle les conditions de l'exemple n°1 de US 5.401.476. On injecte en continu (exprimé aux conditions ambiantes) 7,2 cm<sup>3</sup>/min de toluène et 5 cm<sup>3</sup>/min de charge. On prélève également en continu 5,40 cm<sup>3</sup>/min d'extrait et 6,74 cm<sup>3</sup>/min de raffinat ; on constate environ 5 % de pertes. Pendant la première période du cycle qui en compte huit, le solvant est injecté en colonne 1, l'extrait est prélevé à la sortie de la colonne 6, la charge est injecté en colonne 15, le raffinat est prélevé à la sortie de la colonne 18. Pendant les deux première périodes du cycle, la pompe de recyclage débite à température ambiante 38,7 cm<sup>3</sup>/min ; pendant la troisième période, elle débite à 45,5 cm<sup>3</sup>/min ; pendant les trois périodes suivantes elle débite à 40,5 cm<sup>3</sup>/min et pendant les deux dernières périodes elle débite 45,9 cm<sup>3</sup>/min. On a donc un débit de recyclage moyen de 42 cm<sup>3</sup>/min. Le paraxylène est obtenu avec une pureté de 92,2 % et un taux de

récupération de 98,1 %. La pression décroît à peu près linéairement de 30 bar à 5 bar. Le tableau suivant donne le bilan en régime stationnaire de l'unité :

Débit	Charge 5 cm3/min	Solvant 7,2 cm3/min	Extrait 5,40 cm3/min	Raffinat 6,74 cm3/min
Toluène		99,9 %	79,30 %	43,29 %
Ethylbenzène	17 %		1,07 %	11,72 %
M Xylène	4 %		0,40 %	32,30 %
O Xylène	18 %		0,15 %	12,40 %
P Xylène	21 %		19,08 %	0,29 %

- 5 Une première manière d'opérer l'unité consiste à réduire le débit de désorbant (toluène) tout en gardant constant le débit de charge. On s'efforce de maintenir à peu près constants la pureté et le rendement ; ceci est réalisé en jouant sur la balance extrait-raffinat, les débits dans les zones 2 et 3 ainsi que le temps des permutations sont maintenus constants, les débits dans les zones 1 et 4 sont ajustés par augmentation du débit en zone 4 et diminution du débit en zone 1.

- Cette manière d'opérer se rapproche du type d'opération sur une unité industrielle, cependant il est difficile d'obtenir des points à isopureté et isorendement. On tolère des variations de pureté et de rendement de l'ordre de 15 1 % à condition que la moyenne géométrique de la pureté et du rendement ne varie pas plus que 0,3 %.

- La figure 3 montre que le débit de solvant est minimisé à 150 °C pour une teneur en eau moyenne de 5 ppm : le ratio solvant sur charge est de 1,27/1 20 alors que pour un solvant anhydre (cas de US 5.401.476), il s'établit à 1,44/1.

Exemple 2 (fig. 4)

- L'expérience est reprise en augmentant la température opératoire de 150 °C à 175 °C. Les performances de pureté et de rendement sont maintenues 25 identiques par rapport aux expériences à 150 °C pour des taux de solvant presque identiques pour la zéolithe anhydre et pour l'optimum de teneur en

eau. Cependant, la figure 4 montre que la teneur en eau optimale n'est pas de 5 ppm mais 10 ppm.

- 5 Ceci correspond à un optimum de teneur en eau sur la zéolithe de 0,4 à 0,5 % (perte au feu à 400 °C), ce qui est impossible à mesurer avec une précision correcte directement.

#### Exemple 3 (fig. 5)

- 10 L'expérience à 175 °C est répétée avec du désorbant paradiéthylbenzène à 98 % de pureté (les impuretés sont constituées majoritairement de meta et d'orthodiéthylbenzène). La figure 5 montre que le taux de solvant peut être réduit d'environ 0,1/1 et que l'optimum de performances se situe encore à 10 ppm d'eau dans l'hydrocarbure. Ce gain en taux de solvant est à relier à la sélectivité PX-désorbant qui est de 0,55 dans le cas du toluène et 0,72 dans le cas du paradiéthylbenzène.
- 15

#### Exemple 4 (fig. 6)

- La même unité est chargée avec de la zéolithe BaX sous forme de billes de 0,3 à 0,8 mm de diamètre contenant 22 % de liant à base d'argile. La teneur résiduelle en sodium après échange est inférieure à 3 % des cations (exprimé en normalité).
- 20

- On emploie seulement 12 colonnes au lieu de 24 et les permutations se font toutes les colonnes au lieu de toutes les 3 colonnes comme précédemment. On compte 3 lits dans chacune des zones. Le temps de permutation est une minute, le ratio entre le débit de recyclage moyen et la charge est de 4,5/1, le taux de solvant est gardé constant à 1,25/1, le ratio extrait sur raffinat est de 0,40/1 et le débit de charge est de 8 cm<sup>3</sup>/min. La productivité est beaucoup plus importante par rapport au cas précédant grâce à une réduction de la perte de charge. L'unité est opérée à 175 °C et le désorbant est du paradiéthylbenzène.
- 30

- On définit un indice de performances :  $IP = \sqrt{\text{rendement \%} \times \text{Pureté \%}}$ . Les débits dans les zones sont légèrement ajustés de manière à garder une balance raisonnable entre pureté et rendement (jamais plus de 6 % d'écart). La figure 6
- 35

- montre que l'indice de performance sur la zéolithe BaX est maximum pour une teneur en eau dix fois plus forte environ qu'avec la zéolithe KBaY ; d'autre part, les performances de la zéolithe BaX sont nettement inférieures à celles de la zéolithe KBaY lorsque ces produits sont anhydres alors qu'elles sont nettement supérieures, à l'optimum de teneur en eau, ce qui n'est nullement enseigné par l'art antérieur.

Exemple (fig. 7)

- La même expérience est répétée à 150 °C. Outre une perte de charge considérablement plus forte (augmentation d'environ 70 %), on note des performances plus faibles et un optimum différent de teneur en eau dans l'hydrocarbure (50 à 60 ppm (voir fig. 7)).

Exemple 6 (fig. 8)

- Les exemples 4 et 5 sont répétés sauf que le solvant est du toluène et la température de 120 °C : la performance maximale est obtenue cette fois pour une teneur en eau dans l'hydrocarbure (moyenne pondérée des sorties) d'environ 25 ppm, le ratio extrait sur raffinat est d'environ 0,7/1 (voir fig. 8).

Exemple 7 (fig. 9)

- On reprend l'exemple 4 en fixant cette fois-ci la teneur en eau à l'optimum soit 90 ppm et l'on fait varier le ratio solvant/charge. La charge ne contient que 4 % d'éthylbenzène pour 22,5 % de paraxylène. On compte en outre 23,5 % d'orthoxylène, 1,5 % de toluène et 48,5 % de métaxylène. Cette charge étant plus facile à traiter, on peut en injecter un débit supérieur soit 10 cm<sup>3</sup>/min. Le ratio recycle sur charge est baissé à 4,4/1 et le temps de permutation est baissé à 50 secondes. On observe qu'au-dessus d'un ratio solvant sur charge de 1,45/1, les performances demeurent identiques. En baissant le débit de désorbant jusqu'à 8 cm<sup>3</sup>/min., on réalise qu'il est possible, pour des taux de solvant inférieurs à 1, d'obtenir encore des puretés supérieures à 75 % suffisantes pour une purification par cristallisation qui constitue la seconde étape du procédé (voir fig. 9).

- Lorsque l'on remplace le désorbant PDEB par du toluène, on réalise que les performances sont légèrement moins bonnes et que les réglages de débits sont

différents (les débits en zone 1 et 4 sont plus forts et le ratio extrait sur raffinat doit être augmenté. L'intérêt d'utiliser le toluène est de pouvoir traiter des charges contenant de fortes teneurs en C9 aromatiques.

- 5 Suivant que l'on utilise le toluène ou le paradiéthylbenzène, l'eau contenue dans l'extrait devra être retirée avant d'envoyer le paraxylène basse pureté à l'étape de cristallisation.

10 Lorsque le désorbant utilisé est le toluène, le paraxylène impur est soutiré (sensiblement exempt d'eau) en fond de la colonne d'extrait. En tête des colonnes à distiller d'extrait et de raffinat, on soutire de l'eau liquide grâce à un plateau décanteur et l'on réalise en continu ou périodiquement des purges de constituants plus légers que le toluène. Environ 3 à 10 plateaux plus bas, on soutire le toluène sensiblement anhydre sur un plateau soutireur.

15 Lorsque le désorbant est le paradiéthylbenzène et que la charge à traiter contient un peu de toluène, il est également possible d'opérer de cette manière (dans ce cas en tête de colonne à distiller, on soutire de l'eau et du toluène) et le paraxylène impur est soutiré sensiblement anhydre, environ 10 plateaux en dessous.

20 On peut également ne pas utiliser cette zone de pasteurisation, refroidir le paraxylène, décanter l'eau vers 10 °C puis envoyer le paraxylène saturé en eau dans la cristallisation. Dans ce cas, si la cristallisation est opérée à une température inférieure à 0 °C, on injecte en général du méthanol pour éviter l'accumulation de glace dans les équipements de cristallisation. Avant de réinjecter la liqueur mère de cristallisation à l'étape d'adsorption, il faut enlever l'eau et le méthanol par adsorption ou par distillation.

30 Quant au raffinat débarrassé de solvant, il peut contenir sans inconvénient pour le catalyseur d'isomérisation jusqu'à 200 ppm d'eau.



## **REVENDICATIONS**

- 5 1- Procédé de séparation de paraxylène à partir d'une charge comprenant un mélange d'isomères en C8 aromatiques en contenant, comportant une étape d'adsorption et de désorption des isomères du mélange sur au moins une colonne contenant une zéolithe, l'étape d'adsorption et de désorption délivrant dans des conditions adéquates au moyen d'un désorbant, une fraction riche en
- 10 paraxylène et une fraction pauvre en paraxylène, le procédé comprenant en outre au moins une étape de cristallisation de la fraction riche en paraxylène qui délivre du paraxylène pur, le procédé étant caractérisé en ce qu'on introduit un débit d'eau dans la charge, dans le désorbant et/ou dans un courant de recyclage d'un flux dans la colonne, tel que la moyenne pondérée des teneurs
- 15 en eau mesurée dans la fraction riche en paraxylène et dans la fraction pauvre en paraxylène soit comprise entre 1 et 250 ppm et avantageusement comprise entre 3 et 120 ppm (parties par million) et en ce que le rapport S/F du débit de désorbant sur celui de la charge lors de l'étape d'adsorption et de désorption est compris entre 0,6 et 2,5, avantageusement entre 0,8 et 1,5 et de façon
- 20 préférée compris entre 1 et 1,35.

- 2- Procédé selon la revendication 1 dans lequel on réalise l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 140 à 160°C sur une zéolithe Y échangée par du baryum et du potassium, la dite moyenne pondérée des
- 25 teneurs en eau étant comprise entre 3 et 6 ppm et le rapport S/F étant compris entre 1,15 et 1,35.

- 3- Procédé selon la revendication 1 dans lequel on réalise l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 165 à 185 °C sur une zéolithe Y échangée par du baryum et du potassium, ladite moyenne pondérée des
- 30 teneurs en eau étant comprise entre 6 et 12 ppm et le rapport S/F étant compris entre 1,10 et 1,35.

4- Procédé selon la revendication 1, dans lequel on réalise l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 140 à 160 °C, sur une zéolithe X échangée au baryum, ladite moyenne pondérée des teneurs en eau étant comprise entre 45 et 70 ppm et le rapport S/F étant compris entre 1 et 1,25.

5

5- Procédé selon la revendication 1, dans lequel on réalise l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 165 à 185 °C sur une zéolithe X échangée au baryum, ladite moyenne pondérée des teneurs en eau étant comprise entre 60 et 130 ppm, de manière préférée entre 90 et 110 ppm et le rapport S/F étant compris entre 0,95 et 1,2.

10

6- Procédé selon la revendication 1 dans lequel on réalise l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 140 à 160 °C sur une zéolithe Y ou X échangée au potassium, ladite moyenne pondérée des teneurs en eau étant comprise entre 5 et 10 ppm et le rapport S/F étant compris entre 1,2 et 1,4.

15

7- Procédé selon la revendication 1 dans lequel on réalise l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 165 à 185 °C sur une zéolithe X échangée au potassium, ladite moyenne pondérée des teneurs en eau étant comprise entre 10 et 20 ppm et le rapport S/F étant compris entre 1,2 et 1,4.

20

8- Procédé selon la revendication 1, dans lequel on réalise l'étape d'adsorption et de désorption à une température de 110 à 130°C sur une zéolithe X échangée au baryum, ladite moyenne pondérée des teneurs en eau étant comprise entre 20 et 30 ppm et le rapport S/F étant compris entre 1,2 et 1,4.

25

9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la fraction riche en paraxylène et la fraction pauvre en paraxylène qui résultent de l'étape d'adsorption et de désorption sont distillées pour les débarrasser du désorbant, la fraction riche en paraxylène sensiblement débarrassée de désorbant étant soumise à l'étape de cristallisation.

30

10- Procédé selon la revendication 9 dans lequel le désorbant est le toluène ou le paradiéthylbenzène et on le recycle au moins en partie sensiblement anhydre à l'étape d'adsorption et de désorption.

- 5 11- Procédé selon l'une des revendications 9 à 10 dans lequel on introduit du méthanol dans la fraction riche en paraxylène débarrassée du désorbant mais contenant une quantité minime d'eau, avant l'étape de cristallisation.

- 12- Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'étape de cristallisation  
10 délivre une liqueur mère contenant de l'eau et du méthanol et dans lequel on retire l'eau et le méthanol de la liqueur mère, avant de la recycler au moins en partie à l'étape d'adsorption et de désorption.

- 13- Procédé selon l'une des revendication 9 à 12, dans lequel la fraction  
15 pauvre en paraxylène débarrassée du désorbant est isomérisée.

1/5

FIG.1

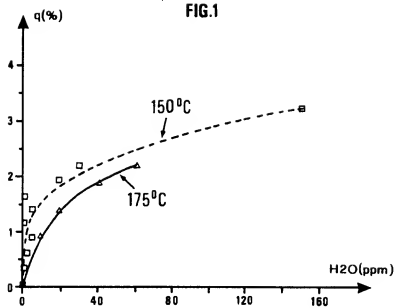
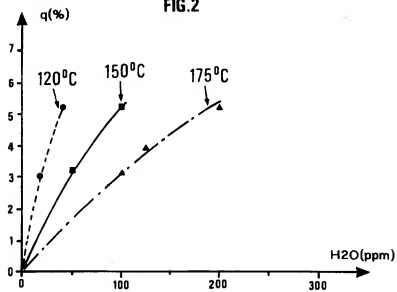


FIG.2



2/5

FIG.3

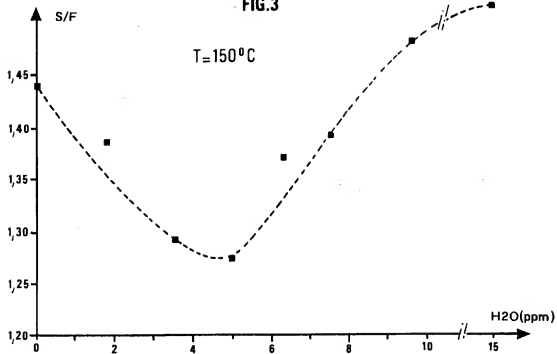
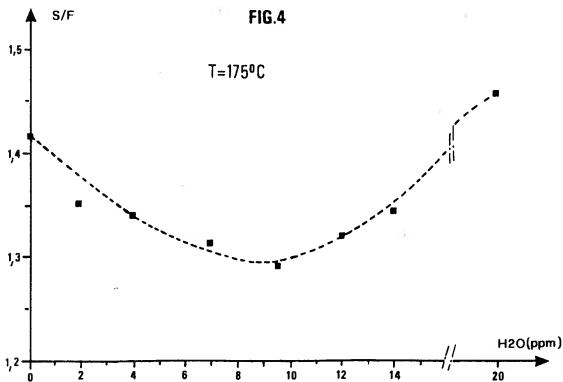


FIG.4



3/5

FIG.5

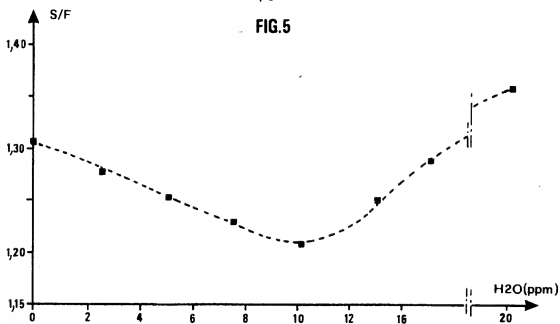
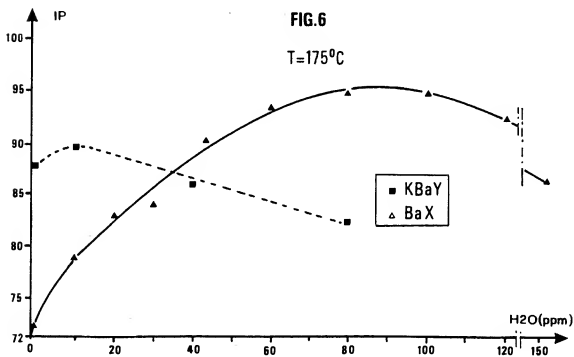


FIG.6

T=175°C



4/5

FIG. 7

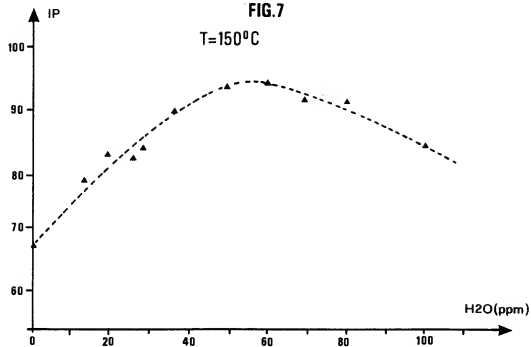
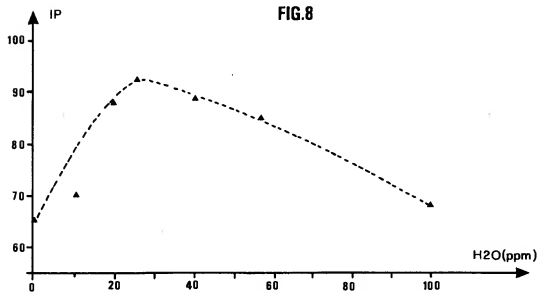
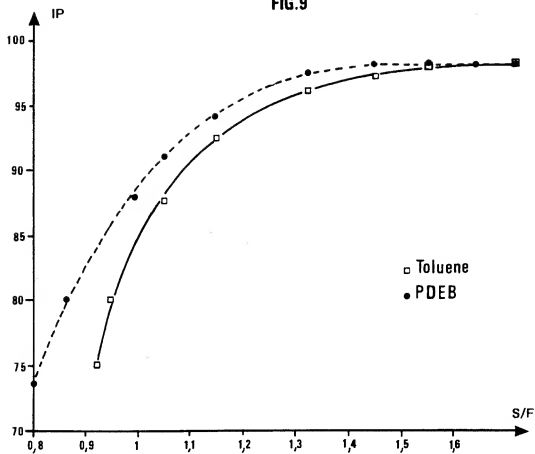


FIG. 8



5/5

FIG.9





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.  
PCT/FR 97/02309

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C07C15/08 C07C7/13		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 401 476 A (HOTIER GERARD ET AL) 28 March 1995 cited in the application ---	1
A	WO 96 20908 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 11 July 1996 cited in the application see claims ---	1
A	US 3 734 974 A (NEUZIL R) 22 May 1973 cited in the application see claims ---	1
A	FR 2 089 639 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 7 January 1972 see claims -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  13 March 1998		Date of mailing of the international search report  30/03/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Van Geyt, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02309

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5401476 A	28-03-95	FR 2681066 A	12-03-93
		FR 2693186 A	07-01-94
		FR 2693187 A	07-01-94
		US 5629467 A	13-05-97
		CA 2077635 A	06-03-93
		CN 1072922 A,B	09-06-93
		DE 69202944 D	20-07-95
		DE 69202944 T	02-11-95
		EP 0531191 A	10-03-93
		ES 2076017 T	16-10-95
		JP 5201886 A	10-08-93
		NO 177386 B	29-05-95
		US 5284992 A	08-02-94
WO 9620908 A	11-07-96	FR 2728894 A	05-07-96
		AU 4451896 A	24-07-96
		CA 2208984 A	11-07-96
		EP 0800499 A	15-10-97
		PL 321016 A	24-11-97
US 3734974 A	22-05-73	AR 195175 A	19-09-73
		AU 466678 B	06-11-75
		AU 4492572 A	31-01-74
		CA 982066 A	20-01-76
		CS 176206 B	30-06-77
		DE 2236507 A	08-02-73
		FR 2147201 A	09-03-73
		GB 1389240 A	03-04-75
		ZA 7205077 A	25-04-73
FR 2089639 A	07-01-72	DE 2118332 A	16-12-71
		GB 1294630 A	01-11-72

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. n° de l'acte internationale No  
PCT/FR 97/02309

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C07C15/08 C07C7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et le CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si celle-ci est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 401 476 A (HOTIER GERARD ET AL) 28 mars 1995 cité dans la demande ---	1
A	WO 96 20908 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 11 juillet 1996 cité dans la demande voir revendications ---	1
A	US 3 734 974 A (NEUZIL R) 22 mai 1973 cité dans la demande voir revendications ---	1
A	FR 2 089 639 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 7 janvier 1972 voir revendications -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt internationale ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer le date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant le date de dépôt internationale, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt internationale ou la date de priorité et appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 mars 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/03/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Potentilla 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Geyt, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No

PCT/FR 97/02309

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5401476 A	28-03-95	FR 2681066 A	12-03-93
		FR 2693186 A	07-01-94
		FR 2693187 A	07-01-94
		US 5629467 A	13-05-97
		CA 2077635 A	06-03-93
		CN 1072922 A, 8	09-06-93
		DE 69202944 D	20-07-95
		DE 69202944 T	02-11-95
		EP 0531191 A	10-03-93
		ES 2076017 T	16-10-95
		JP 5201886 A	10-08-93
		NO 177386 B	29-05-95
		US 5284992 A	08-02-94
WO 9620908 A	11-07-96	FR 2728894 A	05-07-96
		AU 4451896 A	24-07-96
		CA 2208984 A	11-07-96
		EP 0800499 A	15-10-97
		PL 321016 A	24-11-97
US 3734974 A	22-05-73	AR 195175 A	19-09-73
		AU 466678 B	06-11-75
		AU 4492572 A	31-01-74
		CA 982066 A	20-01-76
		CS 176206 B	30-06-77
		DE 2236507 A	08-02-73
		FR 2147201 A	09-03-73
		GB 1389240 A	03-04-75
FR 2089639 A	07-01-72	ZA 7205077 A	25-04-73
FR 2089639 A	07-01-72	DE 2118332 A	16-12-71
		GB 1294630 A	01-11-72